

17.5.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 JUN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月20日
Date of Application:

出願番号 特願2003-142321
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-142321]

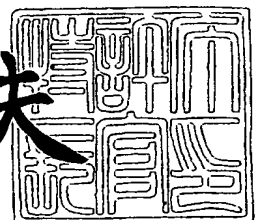
出願人 日本電気株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 34103777

【提出日】 平成15年 5月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 蒔 丈史

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 糟屋 大介

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 吉武 務

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 久保 佳実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 飯島 澄男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 湯田坂 雅子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100110928**【弁理士】****【氏名又は名称】** 速水 進治**【電話番号】** 03-5784-4637**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 138392**【納付金額】** 21,000円**【その他】**

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】**【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0110433**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノホーン集合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射して前記グラファイトターゲットから炭素蒸気を蒸発させ、この炭素蒸気を回収してカーボンナノホーンを得る工程を含むカーボンナノホーンの製造方法であって、

前記グラファイトターゲットの表面に前記パルス光を照射する際、前記パルス光の照射位置を略一定の速度で移動させ、

前記パルス光のパワー密度を 5 kW/cm^2 以上 25 kW/cm^2 以下とし、

前記パルス光のパルス幅を 0.5 秒以上 1.25 秒以下とすることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の休止幅を 0.25 秒以上とすることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の照射条件が下記式(1)を満たすことを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

$$0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8 \quad (1)$$

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の照射位置を、 0.01 mm/sec 以上 5 mm/sec 以下の速度で移動させることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの側面にパルス光を照射することを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の照射角を略一定に保持しながら前記照射位置を移動させることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、カーボンナノホーン集合体の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、ナノカーボンの工学的応用が盛んに検討されている。ナノカーボンとは、カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等に代表される、ナノスケールの微細構造を有する炭素物質のことをいう。このうち、カーボンナノホーンは、グラファイトのシートが円筒状に丸まったカーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体の構造を有している。カーボンナノホーンは、通常、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブを中心にし円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出る形態で集合し、カーボンナノホーン集合体を形成する。カーボンナノホーン集合体は、その特異な性質から、様々な技術分野への応用が期待される。

【0003】

カーボンナノホーン集合体は、不活性ガス雰囲気中で原料の炭素物質（以下「グラファイトターゲット」とも呼ぶ。）に対してレーザー光を照射するレーザー蒸発法によって製造されることが報告されている（特許文献1）。特許文献1には、グラファイトターゲットに照射するレーザー光はパルス幅を20～500 msecとし、好ましくは連続発振とすることが記載されている。

【0004】**【特許文献1】**

特開2001-64004号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

ところが、本発明者が検討したところ、従来のレーザー蒸発法では、回収されるすす状物質中に含まれるカーボンナノホーン集合体の比率（以下「収率」とも呼ぶ。）についてはなお改善の余地があった。カーボンナノホーン集合体以外に

アモルファスカーボンや黒鉛が相当程度含まれている場合、得られたすす状物質を精製し、他の物質を除去する必要があった。精製処理には時間を要し、たとえば 10 g のすす状物質の精製に 1 日以上を費やすことがあった。

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、カーボンナノホーン集合体を高い効率で得る技術を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、カーボンナノホーン集合体を高い効率で得るための手法について鋭意検討した結果、グラファイトターゲットに照射される光のエネルギーおよび光照射されるグラファイトターゲットの温度の 2 つを精密に制御することが重要であることを見だし、本発明に到達した。

【0008】

すなわち、本発明によれば、グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射して前記グラファイトターゲットから炭素蒸気を蒸発させ、この炭素蒸気を回収してカーボンナノホーンを得る工程を含むカーボンナノホーンの製造方法であって、前記グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射する際、前記パルス光の照射位置を略一定の速度で移動させ、前記パルス光のパワー密度を 5 kW/cm^2 以上 25 kW/cm^2 以下とし、前記パルス光のパルス幅を 0.5 秒以上 1.25 秒以下とすることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法が提供される。

【0009】

本発明に係る製造方法においては、グラファイトターゲットの表面にパワー密度が 15 kW/cm^2 以上 25 kW/cm^2 以下のパルス光を、照射位置を移動させながら照射する。このため、カーボンナノホーン集合体を高い効率で得ることができる。ここで「パワー密度」とは、グラファイトターゲット表面に実際に照射されるパルス光のパワー密度、すなわちグラファイトターゲット表面の光照射部位におけるパワー密度を指すものとする。

【0010】

また、パルス光の照射位置を移動させながら光照射を行うことにより、グラファイトターゲットの局所的な温度上昇を抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体を安定的に得ることができる。なお、グラファイトターゲットの表面は光照射により粗面化するため、一度光が照射された表面への再度の光照射の回数は少ないことが好ましく、再照射を行わないことがより一層好ましい。

【0011】

本発明は、上記のようにパルス光照射位置を略一定速度で移動させ、パルス光のパワー密度を調整しながら光照射を行った上で、光照射のパルス幅を0.5秒以上1.25秒以下としている。こうすることにより、これらの相乗作用によりカーボンナノホーン集合体の生成量および収率を向上することができる。この理由は必ずしも明らかでないが、光照射箇所において、過度な温度上昇を抑制しつつカーボンナノホーン集合体生成に必要なエネルギーが蓄積されることによるものと推察される。

【0012】

本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の休止幅を0.25秒以上としてもよい。こうすることにより、グラファイトターゲットの過加熱をより確実に抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の収率をさらに向上させることができる。

【0013】

本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光が下記式(1)を満たすようにしてもよい。

$$0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8 \quad (1)$$

【0014】

上記式(1)において、 $0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅})$ とすることにより、光照射の時間を好適に確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の生成量を向上させることができる。また、 $(\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8$ とすることにより、グラファイトターゲットの過加熱をより一層、抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の収率を向上させ

ることができる。

【0015】

本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、パルス光の照射位置を、 0.01 mm/sec 以上 55 mm/sec 以下の速度で移動させてもよい。このようにゆっくり移動させることにより、単位面積あたりのグラファイトターゲットの表面に照射される光のエネルギー総量を増加させることができる。この結果、グラファイトターゲットの表面からより一層深い部分まで光エネルギーを照射させ、カーボンナノホーンの生成量を増大させることが可能となる。なお、グラファイトは熱伝導性に優れているため、 0.01 mm/sec 以上 55 mm/sec 以下の速度の範囲では、速度変化に伴うグラファイトターゲット温度の上昇による収率等への影響は比較的少ないものと考えられる。

【0016】

本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、グラファイトターゲットの側面にパルス光を照射してもよい。こうした構成を採用することにより、装置の省スペース化を図りつつ、効率よくグラファイトターゲットに光照射することができる。こうした方式を採用した場合、光照射面が曲面になることから、カーボンナノホーンの生成量や収率を安定にすることが一般に困難であるが、本発明によれば、こうした生産性の課題を有効に解決することができる。

【0017】

本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、光照射面に対する入射光の角度、すなわちパルス光の照射角を一定値とすることが好ましい。また、照射角は、 30° 以上 60° 以下とすることが好ましい。本明細書において、「照射角」とは、レーザー光の照射位置におけるグラファイトターゲットの表面に対する垂線とレーザー光とのなす角のことを指す。一定の照射角で光照射を行うことにより、カーボンナノホーン集合体を安定的に生産することができる。照射角を 30° 以上 60° 以下とすることにより、光照射エネルギー密度の制御性が良好となり、カーボンナノホーン集合体の収率をより安定的に向上させることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るカーボンナノホーン集合体を用いた触媒担持体およびガス吸蔵体の好ましい実施の形態について説明する。

【0019】

図1は、ナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。図1の製造装置は、製造チャンバー107、ナノカーボン回収チャンバー119、搬送管141、製造チャンバー107にレーザー光窓113を通じてレーザー光103を照射するためのレーザー光源111、およびレーザー光103の集光用のレンズ123を備える。

【0020】

レーザー光103照射のターゲットとなる固体炭素単体物質として、グラファイトロッド101を用いる。グラファイトロッド101は回転装置115に固定されており、中心軸周りに回転可能である。またグラファイトロッド101は位置移動も可能である。グラファイトロッド101の側面にレーザー光源111からレーザー光103が照射され、その際のブルーム109の発生方向に搬送管141を介してナノカーボン回収チャンバー119が設けられているため、生成したカーボンナノホーン集合体117はナノカーボン回収チャンバー119に回収される。

【0021】

レーザー光103は、照射角が一定となるように照射される。レーザー光103の照射角を一定に保ちながら、グラファイトロッド101をその中心軸に対して所定の速度で回転させることにより、グラファイトロッド101の側面の円周方向にレーザー光103を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。また、グラファイトロッド101をその長さ方向にスライドさせることにより、グラファイトロッド101の長さ方向にレーザー光103を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。

【0022】

このときの照射角は30°以上60°以下とすることが好ましい。照射角とは

、グラファイトロッド101の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角と定義する。この照射角を 30° 以下とすることにより、照射するレーザー光103の反射、すなわち戻り光の発生を防止することができる。また、発生するブルーム109がレーザー光窓113を通じてレンズ123へ直撃することが防止される。このため、レンズ123を保護し、またカーボンナノホーン集合体117のレーザー光窓113への付着防止に有効である。また、レーザー光103を 60° 以下で照射することにより、アモルファスカーボンの生成を抑制し、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合、すなわちカーボンナノホーン集合体117の収率を向上させることができる。また、照射角は $45^{\circ} \pm 5^{\circ}$ とすることが特に好ましい。約 45° で照射することにより、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合をより一層向上させることができる。

【0023】

次に、図1の製造装置を用いたカーボンナノホーン集合体117の製造方法について具体的に説明する。

【0024】

図1の製造装置において、グラファイトロッド101として、高純度グラファイト、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

【0025】

また、レーザー光103として、たとえば、高出力 CO_2 ガスレーザーなどを用いる。レーザー光103のグラファイトロッド101への照射は、Ar、He等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気、たとえば 10^3 Pa 以上 10^5 Pa 以下の雰囲気中で行う。また、製造チャンバー107内を予めたたとえば 10^{-2} Pa 以下に減圧排気した後、不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

【0026】

また、グラファイトロッド101の側面におけるレーザー光103のパワー密度がほぼ一定、たとえば 5 kW/cm^2 以上 25 kW/cm^2 以下となるようにレーザー光103の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

【0027】

レーザー光103の出力はたとえば1 kW以上50 kW以下とする。また、レーザー光103のパルス幅はたとえば0.5秒以上とし、好ましくは0.75秒以上とする。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面に照射されるレーザー光103の累積エネルギーを充分確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体117を効率よく製造することができる。また、レーザー光103のパルス幅はたとえば1.5秒以下とし、好ましくは1.25秒以下とする。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面が過剰に加熱することにより表面のエネルギー密度が変動し、カーボンナノホーン集合体の収率が低下するのを抑制することができる。レーザー光103のパルス幅は、0.75秒以上1秒以下とすることがさらに好ましい。こうすれば、カーボンナノホーン集合体117の生成率および収率をともに向上させることができる。

【0028】

また、レーザー光103照射における休止幅は、たとえば0.1秒以上とすることができ、0.25秒以上とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトロッド101表面の過加熱をより一層確実に抑制することができる。

【0029】

また、休止幅は、パルス幅に応じて、下記式(1)を満たすように設定することが好ましい。

$$0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8 \quad (1)$$

【0030】

上記式(1)において、 $0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅})$ とすることにより、カーボンナノホーン集合体117を効率よく製造することができる。また、 $(\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8$ とすることにより、カーボンナノホーン集合体117の収率を向上させることができる。

【0031】

また、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の好ましい照射角は、前述した通りである。照射時のレーザー光103のグラファイトロッド101側面へのスポット径は、たとえば0.5 mm以上5 mm以下とすることができる。

【0032】

また、レーザー光103のスポットを、たとえば0.01mm/sec以上55mm/sec以下の速度（周速度）で移動させることが好ましい。たとえば、直径100mmのグラファイトターゲットの表面にレーザー光103を照射する場合には、回転装置115によって直径100mmのグラファイトロッド101を円周方向に一定速度で回転させ、回転数をたとえば0.01rpm以上10rpm以下とすると、上記周速度を実現できる。なお、グラファイトロッド101の回転方向に特に制限はないが、レーザー光103から遠ざかる方向に回転させることが好ましい。こうすることにより、カーボンナノホーン集合体117をより一層確実に回収することができる。

【0033】

図1の装置を用いて得られたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体117を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体117が90wt%以上含まれる物質として回収される。

【0034】

以上、本発明を実施形態に基づき説明した。これらの実施形態は例示であり様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【0035】

たとえば、図1の装置では、レーザー光103の照射によって得られたすす状物質がナノカーボン回収チャンバー119に回収される構成となっているが、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することもできる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりすす状物質を回収することもできる。

【0036】

また、カーボンナノホーン集合体117を構成するカーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔等は、レーザー光103の照射条件などによって様々に制御することが可能である。

【0037】

また、以上においては、グラファイトロッドを用いた場合を例に説明をしたが、グラファイトターゲットの形状は円筒形には限定されず、シート状、棒状等とすることもできる。

【0038】

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

【実施例】

本実施形態でレーザーアブレーション法によるカーボンナノホーン集合体の製造を行った。固体状炭素物質として直径100mmの焼結丸棒炭素を真空容器内に設置し、容器内を 10^{-2} Paにまで減圧排気した後、Arガスを 1.01325×10^5 Paの雰囲気圧となるように導入した。次いで、高出力のCO₂レーザー光を前記固体状炭素物質に室温中、30分照射した。前記レーザーの出力を100Wとし、固体状炭素物質表面におけるパワー密度を22kW/cm²とした。パルス幅および休止幅を表1の各条件とし、固体状炭素物質を6rpmで回転させながら、照射角が45°となるようレーザー光を照射した。このとき、照射位置の移動速度は、31.4mm/secとなる。

【0040】

各照射条件におけるカーボンナノホーン集合体の生成率および収率を表1に示す。表1より、本実施形態における休止幅0.25ms以上の条件では、パルス幅を0.75秒以上とすることにより、カーボンナノホーン集合体の生成率、収率がともに高いことがわかる。また、(パルス幅)/(パルス幅+休止幅)を0.5以上とすることにより、カーボンナノホーン集合体の収率および生成率が高く、0.7以上とするとさらにこれらを向上することができることがわかる。

【0041】

次に、休止幅を10秒で一定とし、パルス幅を変化させた際のカーボンナノホーン集合体の生成量について検討した。固体状炭素物質表面におけるパワー密度は15kW/cm²とした。他の条件は上述の条件と同様にした。結果を図2に

示す。この検討においては休止幅を 10 秒と十分な時間確保しているため、図 2 の結果はカーボンナノホーン集合体の生産に適したパルス幅を示していると考えられる。図 2 より、パルス幅を 1 秒とした際にカーボンナノホーン集合体の生成量がピークとなることがわかる。

【0042】

さらに、パルス幅を 1 秒、休止幅を 1 秒とし、固体状炭素物質表面におけるパワー密度を 22 kW/cm^2 とした際の、ターゲットの回転数と生成量および収率との関係を調べた。他の条件には上述の条件を用いた。結果を表 2 に示す。回転数が 2 rpm 以上 6 rpm 以下の範囲では、カーボンナノホーン集合体の収率はいずれも 90 wt % と高く、カーボンナノホーン集合体を選択的に生成することが確かめられた。また、この回転数の範囲での生成量を比較すると、2 rpm とした際に生成量が最も多いことがわかった。

【0043】

以上の結果より、以下のことがわかる。すなわち、レーザー光のパワー密度を本実施例の条件とすることにより、カーボンナノホーン集合体を確実に製造することができる。このとき、カーボンナノホーン集合体の生成率および収率は主としてパルス幅に依存し、休止幅が 0.25 秒以上の条件では、パルス幅を 0.75 秒以上 1 秒以下の範囲とすることにより特に生成率を高めることができる。また、グラファイトターゲットの回転数を小さくすること、またはパルス幅と休止幅が上記式 (1) を満たすように調整することによってカーボンナノホーン集合体の生成率はさらに増加する。

【0044】

【表 1】

表 1

パルス幅(秒)	休止幅(秒)	(パルス幅)/(パルス幅+休止幅)	収率(%)	生成率(g/h)
1	1	0.50	80	43.2
1	0.75	0.57	80	51.0
1	0.5	0.67	80	44.8
1	0.25	0.80	80	54.4
0.75	0.25	0.75	80	62.2
0.5	0.5	0.50	50	40.6
0.25	0.75	0.25	38.8	26.0

【0045】

【表 2】

表 2

パルス幅(秒)	休止幅(秒)	回転数(rpm)	収率(%)	生成量(g)
1	1	6	90	9.1
1	1	4	90	11.5
1	1	2	90	15.9

【0046】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射する際、照射位置を略一定の速度で移動させるとともに、パルス光照射条件を特定の範囲に設定しているため、カーボンナノホーン集合体を高効率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施の形態に係るカーボンナノホーン集合体の製造装置の構成を示す図である。

【図 2】

実施例のカーボンナノホーン集合体の生成率とパルス幅との関係を示す図である。

【符号の説明】

- 101 グラファイトロッド
- 103 レーザー光
- 107 製造チャンバー
- 109 プルーム
- 111 レーザー光源
- 113 レーザー光窓
- 115 回転装置
- 117 カーボンナノホーン集合体

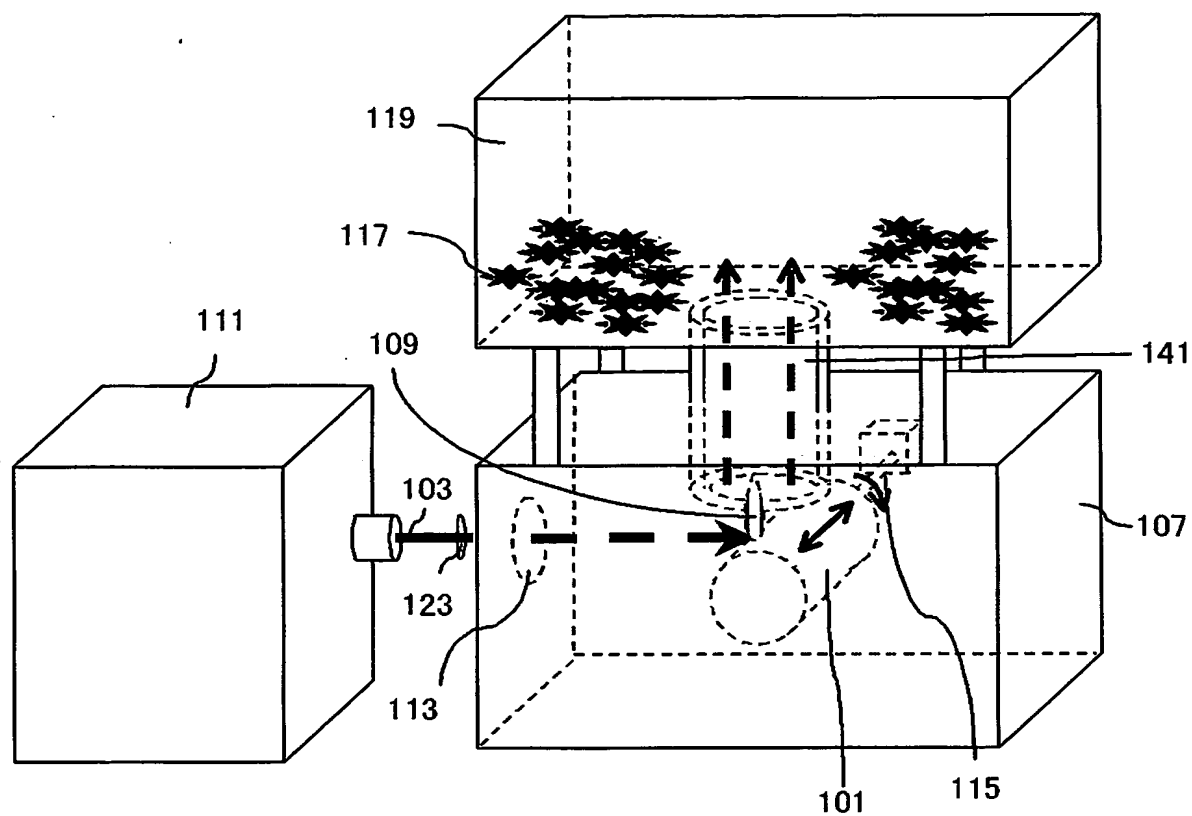
1 1 9 ナノカーボン回収チャンバー

1 2 3 レンズ

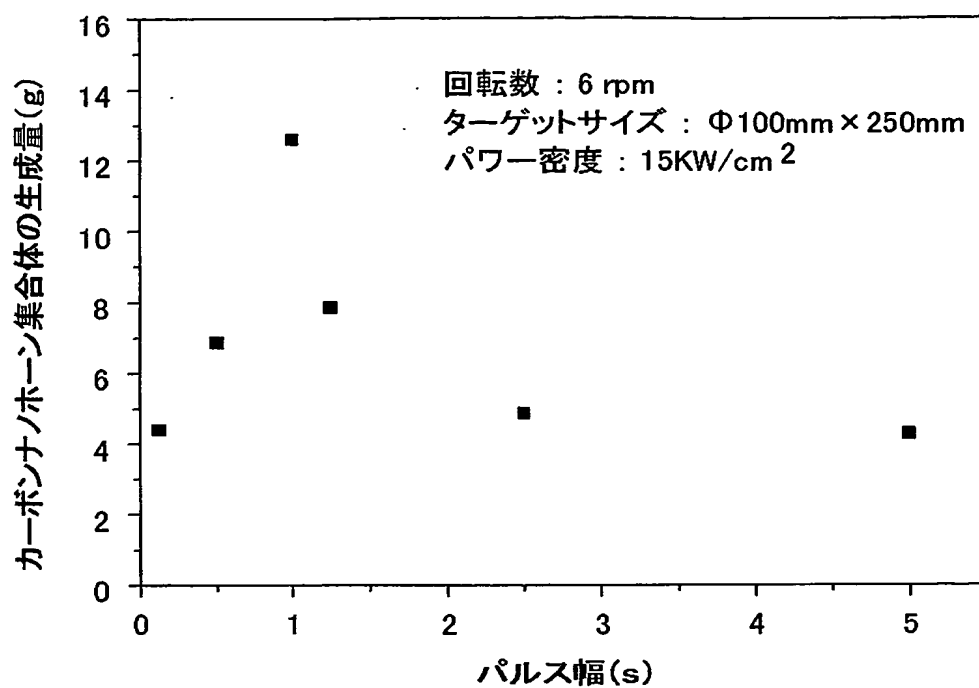
1 4 1 搬送管

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノホーン集合体を高収率で得る。

【解決手段】 製造チャンバー 107 において、円筒形のグラファイトロッド 101 を回転装置 115 に固定し、グラファイトロッド 101 の長さ方向を軸として回転し、また長さ方向に左右に移動させることを可能とする。グラファイトロッド 101 の側面にレーザー光源 111 からレーザー光 103 を照射し、プラズマ 109 の発生方向にナノカーボン回収チャンバー 119 を設ける。レーザー光 103 のパルス幅を、0.5 秒以上 1.25 秒以下とする。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 4 2 3 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社